

УДК 678.675:677.512

Н.Т. АРЛАМОВА, канд. техн. наук, доц., ДНУЖТ, Днепропетровск,
М.В. БУРМИСТР, докт. хим. наук, проф., УГХТУ, Днепропетровск,
Т.В. ХОХЛОВА, канд. хим. наук, проф., УГХТУ, Днепропетровск,
М.Л. СОРОКА, асп., ДНУЖТ, Днепропетровск

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОТРАБОТАННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА

У статті розглядаються методики з визначення термостійкості полімерних матеріалів з метою оптимізації параметрів утилізації відпрацьованого полі-м-фенілентерафталаміду. За результатами термічного аналізу визначені механізм і кінетичні параметри процесу термічної деструкції ароматичного поліаміду з використанням методу Коатса-Редферна.

Ключові слова: полімери, ароматичні поліаміди, відходи, термічна деструкція, термостійкість, аналіз

В статье рассматриваются методики по определению термостойкости полимерных материалов с целью оптимизации параметров утилизации отработанного поли-м-фенилентерефталамида. На основании результатов термического анализа определены механизм и кинетические параметры процесса термической деструкции ароматического полиамида с использованием метода Коатса-Редферна.

Ключевые слова: полимеры, ароматические полиамиды, отходы, термическая деструкция, термостойкость, анализ

The methods for determining thermal resistance of polymer materials with for optimization parameters utilization the spent poly-m-fenylenthereftalamide are considered in article. Using the method Koats-Redfern are determination the mechanism and kinetic parameters of the process thermal destruction of aromatic polyamide.

Keywords: polymers, aromatic polyamides, waste, thermal destruction, thermal resistance, analysis

Введение

В последние годы рынок полимерных материалов достиг огромных масштабов. Остановимся на полиамидах (ПА). Удивительные свойства ПА быстро обеспечили им широкое применение. В настоящее время на рынке появляется более 100 новых модификаций в год. Весь же ассортимент ПА превышает 1000 наименований [1, с.6]. Одними из наиболее эксплуатируемых термопластичных конструкционных материалов являются ароматические полиамиды [2, с.3].

Но у полимеров, как собственно и других синтетических материалов, есть один существенный недостаток: они, выполнив свое функциональное предназначение, не разрушаются под влиянием природных факторов на протяжении десятка лет, а при сжигании выделяют ряд токсичных соединений, такие как оксиды углерода, хлороводород, цианистый водород и др. Токсичность

продуктов сжигания наиболее распространенных полимерных отходов [3, с. 106] представлена в таблице 1.

Таблица 1- Токсичность продуктов сжигания полимерных отходов

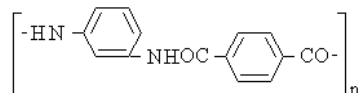
Полимерный материал	Токсичный продукт, балл				Суммарная токсичность, балл
	CO	CO ₂	HCl	HCN	
Полиамиды	17	1	-	931	949
Полистирол	19	2	-	-	21
Полиэтилен	21	1	-	-	22
Полиэтилентерефталат	24	2	-	-	26
Поливинилхлорид	12	1	343	-	356
Полиуретаны	14	1	-	273	287
Полиакрилонитрил	7	1	-	1201	1209

Цели и объекты исследования

Учитывая вышеизложенное, проблема поиска новых методов утилизации и переработки полимерных отходов носит острый и актуальный характер [4, с.147], а экологическая оценка подобных методов требует дополнительного изучения. В связи с чем, в данной работе всесторонне исследовались процессы термодеструкции отработанного конструкционного полимерного термопластичного материала поли-м-фенилентерефталамида.

Основной материал исследования

Поли-м-фенилентерефталамид – линейный гетероцепной полимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу -HNCO-, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами, его получают эмульсионной поликонденсацией [5, с.18] дихлорангидрида терефталевой кислоты и м-фенилендиаминa, взятых в эквимольных соотношениях



Переработка поли-м-фенилентерефталамида в изделия осуществляется методом компрессионного прессования [2, с.5]. Так как данное полимерное связующее не относится к плавким термопластам, таким как алифатические полиамиды, полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат и т.д., его нельзя подвергать вторичной переработки, что приводит к необходимости утилизировать отходы методом термического сжигания.

Наиболее часто поведение материалов при сжигании характеризуют термостойкостью, основным методом определения которой является совмещенный метод

дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов с использованием дериватографа Q-1500Д системы Ф.Паулик, Й.Паулик и Л.Эрдей фирмы МОМ (Венгрия). Испытания проводили в специальных керамических тиглях на воздухе в интервале температур 298 - 1273К. Скорость подъема температуры - 10 град/мин, в качестве эталонного вещества использовали Al₂O₃, навеска вещества - 200 мг. Чувствительность методов ТГА и ДТА составляла 1/5 и 1/3 соответственно.

Термическому анализу подвергали отработанные образцы поли-м-фенилентерефталамида. Результаты исследований представлены на рис. и в табл. 2. Зависимость «потеря массы – температура» для изучаемого материала представлена на рис. а, из которого видно, что контур кривой характерен для термостойких полиамидов.

На первом этапе, в температурном диапазоне 348-368К наблюдается постепенное уменьшение массы (2-4%), обусловленное потерей влаги.

Затем, вплоть до $T=613-623K$, масса остается практически неизменной; при этом наблюдается плавный ход кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) без ярко выраженных изменений (рис. б). Интенсивная деструкция материала, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается после 643К; на кривой ДТА в этой области наблюдается экзотермический пик, относящийся к разложению полимерного связующего.

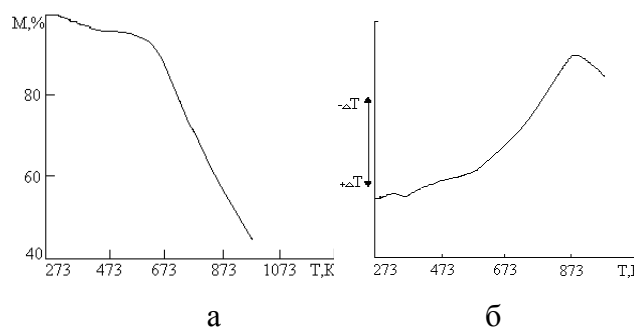


Рис. Термогравиметрическая (а) и дифференциально-термическая (б) кривые отработанных образцов поли-м-фенилентерефталамида

Таблица 2 -Термостойкость отработанных образцов поли-м-фенилентерефталамида

T_0	T_{10}	T_{20}	T_{30}	T_{50}
398	684	742	805	942

T_0 – температура начала потери массы, К (по Горовицу); T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{50} - температуры 10, 20, 30, 50% потери массы, К.

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции отработанных образцов по экспериментальным данным табл. 2 была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [6, с.241; 7, р.286]. В качестве критерия оценки химико-технологического процесса была выбрана степень превращения α , которая определяется по формуле:

$$\alpha = (G_0 - G) / (G_0 - G_1) \quad (1)$$

где G_0 , G , G_1 - начальная, в текущий момент времени и конечная масса образца.

Временную зависимость степени превращения можно выразить в форме дифференциального уравнения [6 с.227]:

$$d\alpha / d\tau = k f(\alpha) \quad (2)$$

где τ – время; k – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – алгебраическая функция, описывающая механизм процесса.

Зависимость k от температуры описывается общеизвестным уравнением Аррениуса:

$$k = Z e^{-E_{акт.}/RT} \quad (3)$$

где R - универсальная газовая постоянная, кДж/кг · К ; e - основание натурального логарифма; Z – предэкспоненциальный множитель; $E_{акт.}$ –энергия активации, кДж/моль.

С учетом зависимости (3) уравнение (2) представили в виде:

$$d\alpha/d\tau = Ze^{-E_{акт.}/RT} f(\alpha) \quad (4)$$

Математически, для кинетического анализа неизотермической кривой, полученной при линейном нагреве, существуют два метода: интегральный и дифференциальный. В данной работе применяли метод Коатса-Редферна [8 с.344] с использованием интегральных кинетических уравнений, который допускает рассмотрение неизотермической реакции в бесконечно малом интервале времени как изотермической. После интегрирования и логарифмирования зависимость (4) приобретает вид:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \cdot E_{акт}} \left(1 - \frac{2RT}{E_{акт}}\right) - \left(\frac{E_{акт}}{2,3RT}\right) \quad (5)$$

$$\text{где } k'(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dE_{акт}}{df(\alpha)}; \quad k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \text{ при } n \neq 1; \quad k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \text{ при } n=1 \quad (6)$$

Если предположить, что зависимость $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ линейная [7, с.290], то в этом случае ее можно использовать для определения механизма гетерогенной реакции. Эта зависимость, рассчитанная непосредственно по экспериментальным величинам α и T будет линейной только для такой функции $k'(\alpha)$, которая соответствует наиболее вероятному процессу, контролирующему действительную скорость реакции [9 с.156].

Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции ароматического полиамида осуществляли с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов (таблица 3).

Таблица 3- Кинетические уравнения различных механизмов гетерогенных процессов [6, с.242]

Функция	Кинетическое уравнение	Процесс, лимитирующий скорость реакции	Математическая модель
N_1	$k\tau = \alpha$	Зародышеобразование по степенному закону $n=1$	(7)
N_2	$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	---- " -----, $n=2$	(8)
R_2	$k\tau = 2[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$	Реакция на границе раздела фаз: - цилиндрическая симметрия	(9)
R_3	$k\tau = 3[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	- сферическая симметрия	(10)
F_1	$k\tau = -\ln(1-\alpha)$	Случайное зародышеобразование, одно ядро на каждую частицу	(11)
A_2	$k\tau = 2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами-Ерофеева, $n=2$	(12)
A_3	$k\tau = 3[-\ln(1-\alpha)]$	---- " -----, $n=3$	(13)
A_4	$k\tau = 4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	----- " -----, $n=4$	(14)
D_1	$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одномерная диффузия	(15)
D_2	$k\tau = (1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	Двумерная диффузия, цилиндрическая симметрия	(16)
D_3	$k\tau = 3/2[1 - (1-\alpha^{1/3})]^2$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия	(17)
D_4	$k\tau = 3/2[(1-2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}]$	Двумерная диффузия, уравнение Гистлинга-Броунштейна	(18)

Критериями выбора математической модели являлись коэффициент корреляции прямой в координатах уравнения Аррениуса (r) и минимум функции (S):

$$S = f(\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{\text{акт.}}, Z) \quad (19)$$

$$S = \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{(\alpha_{\text{э}} - \alpha_{\text{р}})^2}{n}} \quad (20)$$

где $\alpha_{\text{э}}, \alpha_{\text{р}}$ - экспериментальные и расчетные значения степени превращения; n - количество экспериментальных данных; T - температура; $E_{\text{акт.}}$ - энергия активации; Z - предэкспоненциальный множитель.

Результаты расчета выходных параметров термодеструкции поли-м-фенилентерефталамида: коэффициента корреляции, минимума функции, энергии активации, предэкспоненциального множителя, рассчитанные по программе [8, с.345], разработанной для IBM, приведены в табл. 4

Таблица 4- Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции отработанного поли-м-фенилентерефталамида

Математическая модель процесса	R	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}},$ кДж/моль	lg Z
(7)	0,990	4,02	30,88	-1,52
(8)	0,977	4,11	10,32	-2,53
(9)	0,993	1,24	39,98	-0,78
(10)	0,997	1,11	43,54	-0,49
(11)	0,997	1,73	51,50	0,15
(12)	0,989	3,04	20,63	-1,69
(13)	0,982	44,7	10,34	-2,23
(14)	0,962	50,7	5,19	-2,47
(15)	0,993	4,00	71,99	0,79
(16)	0,996	5,49	82,85	1,68
(17)	0,997	28,50	97,31	2,38
(18)	0,997	13,80	87,58	1,59

Термодеструкция полимеров, при которой весьма вероятна относительно высокая концентрация свободных радикалов, в большинстве случаев имеет

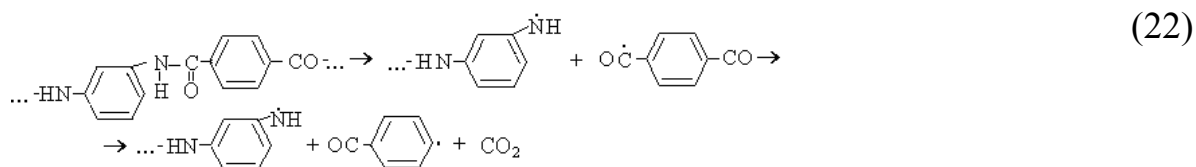
радикально-цепной механизм [10, с.125], состоящий из следующих стадий: I – иници-ирование; II – развитие цепи; III– передача цепи; IV– обрыв цепи.

Высокие значения коэффициента корреляции (табл.4) получены по кинетическим уравнениям (8)... (12), (16)... (18). Поэтому в качестве основного критерия выбора оптимальной математической модели процесса термодеструкции использовали минимальное значение S . Таким образом, исходя из данных табл. 4 установлено, что наилучшим образом процесс термодеструкции ароматического полиамида описывает уравнение реакции 1-го порядка (11) , которое с учетом ΔT принимает вид:

$$Z \exp [E_{акт.}/(R(T \pm \Delta T))] \tau = - \ln (1-\alpha) \quad (21)$$

где $+\Delta T$ и $-\Delta T$ соответствуют отклонениям температуры при экзо- и эндотермических физико-химических превращениях в процессе термодеструкции материала. Аналогичным образом ΔT учитывалось в расчетах по всем представленным (7) - (18) уравнениям.

Как известно [11, с.64], при термической деструкции полимеров, содержащих в цепи ароматические ядра, основной является стадия инициирования цепи. Это подтвердилось и в результате расчета, так как кинетическое уравнение (11) описывает процесс случайного зародышеобразования: поли-м-фенилентерефталамид претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых из валентно-насыщенных молекул образуются радикалы, обладающие сравнительно малой реакционной способностью. Учитывая то, что при термолизе ароматических полиамидов в первую очередь расщеплению подвергаются наиболее слабые Ph-N и C-N связи, можно предположить, что математическая модель (11) описывает нижеприведенный гомолитический процесс с образованием свободных радикалов:



Адекватно отражает процесс и математическая модель (10), характеризующая химический процесс на границе раздела фаз. Очевидно, здесь происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции на границе полимер – газообразные продукты термолиза (CO_2 , CO , H_2O , HCN и др.). Кроме того, высокий коэффициент корреляции при минимальном значении S наблюдается и для случая двумерной диффузии (16) – частицы цилиндрической формы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания полиамида. Очевидно, это наиболее медленный процесс, так как он требует большой энергии активации (табл. 4).

Выводы

- показана эффективность применения математических моделей различных механизмов гетерогенных процессов для определения механизма и кинетических параметров термической деструкции полимерных отходов;
- рассмотренные в статье методики по определению термостойкости полимеров показали свою универсальность и экологическую целесообразность с

точки зрення оптимизации параметров утилизации отработанного полимерного материала поли-м-фенилентерефталамида .

Список литературы: 1. *Генис А.В., Усов В.В.* Состояние и перспективы развития мирового и российского рынка полиамидов//Пластические массы, №7, 2008, -с.4-10 2. *Арламова Н.Т.* Розробка та дослідження властивостей композитів на основі фенілону для вузлів тертя посівних машин / Авт. дисертації на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук. - Дніпропетровськ: Вид-во УДХТУ, - 2001,16 с. 3. *Харченко Д.А. , Арламова Н.Т., Хохлова Т.В.* Переработка отходов полимеров// Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції “Екологічний Інтелект” 28.04-29.04.2009р., -Дніпропетровськ: Вид-во ДНУЗТ. – 2009, с.106-107 4. *Арламова Н.Т., Розгон О.В.* Современные технологии переработки полимерных отходов ПЭТФ// Матеріали 6 Міжнарод. науково-техн. конф. «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 27-28 травня 2011р. –Миколаїв: НУК, 2011, с.147-150 5. *Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К.* Термостойкие ароматические полиамиды. -М.: Химия, 1975. -256с. 6. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. -456с. 7. *Zuru A.A., Whitehead R., Criffiths D.L.* A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data // Thermochim. Acta, 164, 1990. -р.285-305. 8. *Баитанник П.И., Сытник С.В.* Кинетический анализ термогравиметрических данных термопластичных матриц на основе полиацеталей // Механика композитных материалов. №6, 1994 – с.843-847. 9. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. -М.: Высшая школа, 1969. -432с. 10. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. -М.: Наука, 1970. -367с. 11. *Соколов Л.Б.* Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. -М.: Знание, 1984. -64с.

Поступила в редколлегию 15.06.2012

УДК 665.3

В.Л. ОСТРОУШКО, директор «Пологівський ОЕЗ», Пологи,
В.Ю. ПАПЧЕНКО, канд. техн. наук, УкрНДІОЖ НААН, Харків

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

На основі літературних даних проаналізовано сучасний стан технології одержання рослинних олій з рослинної сировини. Розглянуто основні способи безперервної екстракції, їх переваги та недоліки. Звернено увагу на нові способи екстрагування.

На основе литературных данных проанализировано современное состояние технологии получения растительных масел из растительного сырья. Рассмотрены основные способы непрерывной экстракции, их преимущества и недостатки. Обращено внимание на новые способы экстракции.

Based on literature data the current state of technology for production of vegetable oils from plant material was analyzed. The main methods of continuous extraction, their advantages and disadvantages were considered. Attention is drawn to new ways of extraction.

Екстракційний спосіб виробництва рослинних олій є основним у олійножировій промисловості та його вдосконалення визначає ефективність роботи галузі. Отримання олій цим способом є найбільш економічним, оскільки він забезпечує максимальне знежирення олійної сировини, дозволяє одержувати високу якість олії і знежиреного залишку – шроту. Основна перевага екстракційного способу отримання рослинних олій в порівнянні з пресовим